

## ЭВОЛЮЦИОННЫЙ ПОИСК СОБСТВЕННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ АЛЮМИНИЯ В НИЖНЕЙ МАНТИИ ЗЕМЛИ

Еремин Н.Н., Марченко Е.И.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, г. Москва, [neremin@geol.msu.ru](mailto:neremin@geol.msu.ru)

Вопрос существования собственных фаз алюминия в мантии Земли до настоящего времени остается дискуссионным [Eremin et al., 2016]. Теоретический расчет содержания кальция и алюминия в трех основных фазах нижней мантии Земли [Марченко и др., 2017] показал, что не все количество Ca и Al в мантии может быть в них сосредоточено, следовательно, представляется возможным образование в нижней мантии собственных фаз кальция и алюминия: например, алюмината кальция с простейшей стехиометрией. Это определило основную цель настоящей работы – осуществить эволюционный поиск возможных кристаллических структур алюмината кальция, устойчивых при давлениях и температурах глубинных геосфер.

Известные на сегодняшний момент полиморфные модификации с простейшей стехиометрией  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  можно разделить на структуры низкого давления, в которых атомы алюминия находятся в тетраэдрической кислородной координации, и фазы высокого давления с алюминием с более высокими координационными числами. Из структур  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  с октаэдрической координацией Al наиболее известна фаза, впервые описанная еще в 1957 году [Becker and Kasper, 1957]. Она кристаллизуется в марокитовом структурном типе, в котором в каналах, образованных вдвоенными цепочками октаэдров, располагаются более крупные катионы (рис. 1а). Экспериментально неоднократно показывалось [Yamanaka et al., 2008], что многие соединения (например,  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  и  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) могут находиться в нижней мантии Земли именно в структурном типе марокита в качестве постшпинелевых фаз. Так,  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  переходит в структурный тип марокита при давлении около 30 ГПа, а  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  – при 39 ГПа. Также отметим, что в многочисленных работах, посвященных структурным исследованиям сходных с марокитом ферритов, галлатов и титанатов структурные данные часто приводятся в нестандартных установках, что нередко приводит к значительной путанице в интерпретации результатов. Так, группа *Stct* может обозначаться как *Bbmm*, группа *Pbcm* эквивалентна группе *Pmab* в другой установке, и т.д. Среди этих «туннельных» структур с каналом, образованным шестью октаэдрами выделяются структуры с центрированной

и примитивной элементарной ячейкой. Оба случая топологически эквивалентны. Разница заключается лишь в том, что если в примитивной ячейке позиции атомов Ca слегка «гофрированы» в направлении соседних каналов (рис. 1а), то в центрированной ячейке они находятся строго на одной линии. В работе [Lazic et al., 2006] была синтезирована несколько менее плотная моноклинная  $P2_1/m$  модификация  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  со «слоистой» структурой. Слои октаэдров  $\text{AlO}_6$  связаны между собой катионами Ca, которые находятся в межслоевом пространстве. Проведенный в [Eremin et al., 2016] кристаллохимический анализ экспериментальной и теоретической информации позволил сделать вывод, что для стехиометрии  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  при  $P$ - $T$  условиях, соответствующих мантии Земли, могут проявляться лишь эти две модификации  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . При этом поле устойчивости «марокитовой» ромбической модификации должно покрывать практически весь  $P$ - $T$  мантийный диапазон.

Поиск возможных кислородных фаз высокого давления, аккумулирующих Ca и Al, среди соединений с формулой  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , был осуществлен с использованием эволюционного подхода, реализованного в программном комплексе USPEX [Oganov and Glass, 2006]. Расчеты кристаллических структур осуществлялись с помощью программ GULP 4.5 [Gale, Rohl, 2003], Quantum Espresso [Giannozzi et al., 2009] и VASP [Kresse and Furthmüller, 1996]. Визуализация кристаллических структур осуществлялась при помощи пакета VESTA [Momma and Izumi, 2011]. Для моделирования структур был использован частично ионный набор потенциалов межатомного взаимодействия из работы [Eremin et al., 2016], хорошо зарекомендовавший себя при моделировании оксидов и силикатов. Расчеты проводились при давлениях 50, 100 и 150 ГПа. Из всех популяций полученных структур для каждого давления выбирались десять лучших представителей, обладающих наименьшими значениями энтальпии. Дальнейшая энергетическая оптимизация этих структур проводилась с использованием *ab initio* расчетов.

В таблице 1 приведены наиболее выгодные по энергии кристаллические структуры для состава  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  по результатам настоящих расчетов. Разница в энтальпии приведена относительно наилучшей

Таблица 1. Результаты эволюционного поиска с использованием комплекса USPEX наиболее выгодных кристаллических структур для состава  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 

| Ранг пробной структуры | Пространственная группа                   | $\Delta H$ , эВ<br>GULP | $\Delta H$ , эВ<br>$QE$ (после оптимизации) | Ранг структуры после<br><i>ab initio</i> оптимизации |
|------------------------|---|-------------------------|---|--|
| P=50 ГПа               |   |                         |   |  |
| 1                      | <i>Pnma</i> (новый стр.тип – рис. 1з)     | 0                       | 0   | 1  |
| 2                      | <i>Cmcm</i> (стр. тип марокита – рис. 1а) | 0.605                   | 0.166                                       | 2  |
| 3                      | $P2_1/m$                                  | 0.702                   | 0.200                                       | 4  |
| 4                      | $C2/m$                                    | 0.889                   | 0.177                                       | 3  |
| 5                      | $P4/nmm$                                  | 1.008                   | 0.471                                       | 6  |
| P=100 ГПа              |   |                         |   |  |
| 1                      | <i>Pnma</i> (стр. тип марокита – рис. 1а) | 0                       | 0   | 1  |
| 2                      | <i>Pnma</i> (новый стр.тип – рис. 1з)     | 1.593                   | 0.370                                       | 2  |
| 3                      | <i>Cmcm</i> (стр. тип марокита – рис. 1а) | 1.737                   | 0.468                                       | 3  |
| 4                      | $P2_1/m$                                  | 2.353                   | 0.614                                       | 4  |
| 5                      | $C2/m$                                    | 3.227                   | 0.615                                       | 5  |
| P=150 ГПа              |   |                         |   |  |
| 1                      | <i>Pnma</i> (стр. тип марокита – рис. 1а) | 0                       | 0   | 1  |
| 2                      | <i>Cmcm</i> (стр. тип марокита – рис. 1а) | 1.952                   | 0.511                                       | 3  |
| 3                      | <i>Pnma</i> (новый стр.тип – рис. 1з)     | 2.113                   | 0.463                                       | 2  |
| 4                      | <i>Cm</i>                                 | 3.679                   | 1.086                                       | 4  |
| 5                      | <i>Cc</i>                                 | 3.733                   | 1.200                                       | 6  |

структуры. В правом столбце показан ранг структуры после *ab initio* оптимизации.

Как видно из таблицы, среди найденных эволюционным поиском энергетически наилучших фаз присутствуют экспериментально изученные структуры с октаэдрической координацией алюминия, что говорит об эффективности эволюционного подхода в данном случае. *Pnma* «марокитовая» модификация является наиболее энергетически выгодной при давлениях 100 и 150 ГПа.  $P2_1/m$  модификация менее предпочтительна по энергии и пропускает впереди себя несколько гипотетических структур. Во всех

расчетах среди наиболее выгодных по энергии структур при давлении 50 ГПа присутствует ранее не наблюдавшаяся ромбическая модификация (рис. 1з). При давлениях 100 и 150 ГПа эта гипотетическая структура уступает по энергии «марокитовым» модификациям, а при давлении 50 ГПа является вообще наилучшей. В структуре этой гипотетической модификации  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (пр. гр. *Pnma*) атомы Al занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции и находятся в октаэдрах атомов O, образуя «стенки» из четырёх связанных по ребрам  $\text{AlO}_6$  двух ориентаций. В структуре наблюдаются

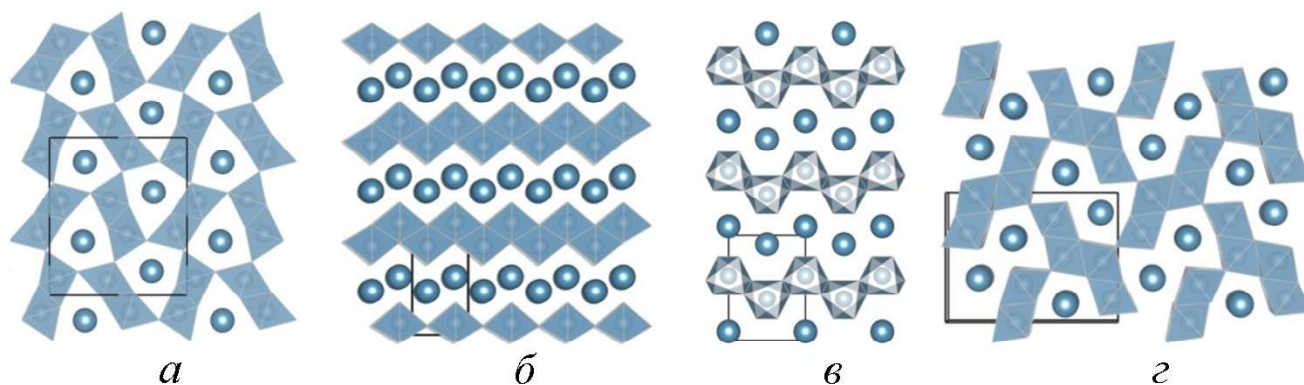


Рис. 1. Известные и гипотетические структуры  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  содержащие октаэдры  $\text{AlO}_6$ : а) *Pnma*-модификация со структурным типом марокита; б) «слоистая»  $P2_1/m$  модификация; в) предсказанная структура нерасшифрованной фазы из работы [Ito et al., 2006] (пр. гр.  $P2_12_2$ ); г) новая гипотетическая *Pnma*-модификация. Крупными шарами показаны атомы Ca, полиэдрами – октаэдры  $\text{AlO}_6$

сдвоенные каналы, которые по топологии схожи с одиночными «марокитовыми» каналами. Атомы Са находятся в восьмивершинниках атомов О и заполняют все пустоты каналов структуры. Полиморфный переход от новой гипотетической *Pnma* структуры с двойным каналом к «марокитовой», согласно настоящим расчетам, происходит при давлении 60 ГПа.

Из рис. 1 видно, что гипотетическая модификация  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  со сдвоенным каналом является своеобразной переходной структурой между «слоистой»  $P2_1/m$  (стабильной при более низком давлении) и «марокитовой» модификацией (стабильной при более высоком давлении). Этот процесс может быть схож с трансформацией поли типов  $\text{MgSiO}_3$  в процессе перехода в постперовскит [Oganov et al., 2005].

В результате расчетов с фиксированными параметрами элементарной ячейки была также найдена гипотетическая слоистая кристаллическая структура с пространственной группой  $P2_12_2$ .  $\text{AlO}_6$  октаэдры в этой структуре сочленяются по ребрам и граням, образуя слои, между которыми располагаются атомы Са. Сравнение теоретического дифракционного спектра этой предсказанной структуры с данными эксперимента [Ito et al., 1980] показало совпадение основных пиков теоретической и экспериментальной дифрактограммы, что позволяет говорить об идентичности предсказанной и синтезированной в работе [Ito et al., 1980] и до конца не расшифрованной в той работе фазы.

**Благодарности.** Авторы выражают глубокую признательность доктору физ.-мат. наук, профессору РАН Оганову Артему Ромаевичу за помощь и консультации при проведении эволюционных подходов. Основная часть расчетов осуществлялась с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и на суперкомпьютере Сколковского института наук и технологий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Марченко Е.И. и др. Са- и Mg перовскитовые фазы мантии земли как возможный резервуар Al по данным компьютерного моделирования // Вестник Московского университета. Серия 4: Геология. 2017. № 4. С. 3–7.
2. Becker D.F., Kasper J.S. The structure of calcium ferrite // Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 332–337.
3. Eremin N.N., Grechanovsky A.E., Marchenko E.I. Atomistic and ab-initio modeling of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  high-pressure polymorphs under Earth's mantle conditions // Cryst. Reports. 2016. V. 61. N. 3. P. 432–442.
4. Gale J.D., Rohl A.I. The General Utility Lattice Program (gulp) // Molecular Simulation 2003. V. 29. N. 5. P. 291–341.
5. Giannozzi et al. Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21(39). P. 395502.
6. Ito S. et al. High-pressure modifications of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CaGa}_2\text{O}_4$  // Materials Research Bulletin. 1980. V. 15. P. 925–932.
7. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. 1996. B.54, P. 11169–11186.
8. Lazic B. et al. On the polymorphism of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  – structural investigations of two high pressure modifications // Solid State Sciences. 2006. V. 8. P. 589–597.
9. Momma K. and Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272–1276.
10. Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using evolutionary algorithms: principles and applications // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. Art. 244704.
11. Oganov A.R. et al. Anisotropy of Earth's D'' layer and stacking faults in the  $\text{MgSiO}_3$  post-perovskite phase // Nature. 2005. V. 438. P. 1142–1144.
12. Yamanaka T., Uchida A., Nakamoto Y. Structural transition of post-spinel phases  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , and  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  under high pressures up to 80 GPa // American Mineralogist. 2008. V. 93. Pp. 1874–1881.